(19)

#### JAPANESE PATENT OFFICE

#### PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 08264836 A

(43) Date of publication of application: 11.10.96

(51) Int. Cl H01L 33/00 H01L 21/205

(21) Application number: 07068051

(22) Date of filing: 27.03.95

(71) Applicant:

SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(72) Inventor:

MIURA YASUNORI MATSUBARA HIDEKI SEKI HISASHI KOKETSU AKINORI

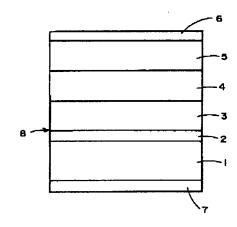
# (54) LIGHT EMITTING COMPOUND SEMICONDUCTOR ELEMENT AND MANUFACTURE THEREOF

### (57) Abstract:

PURPOSE: To form an indium-rich GalnN layer by a method wherein a GaN buffer layer of a specified thickness, a first conductivity type AlGaN epitaxial layer, an Mg-doped InGaN luminous layer and a second conductivity type AlGaN clad layer are formed in order on a substrate, the buffer layer, the epitaxial layer and the luminous layer.

CONSTITUTION: A 10 to 80nm - thick GaN buffer layer 2 is formed on a compound semiconductor substrate 1, which is selected from a group consisting of GaAs, GaP, InAs and InP substrates. An N-type Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N (provided that 02x<1) epitaxial layer 3, an Mg-doped In<sub>y</sub>Ga<sub>1-y</sub>N (provided that 02y<1) luminous layer 4 and a P-type Al<sub>z</sub>Ga<sub>1-z</sub>N (provided that 02z<1) clad layer 5 are formed in order on the layer 2, the layer 3 and the layer 4. The layer 2 is partially peeled in the case where its thickness is 10nm or thinner and in the case where its thickness is 80nm or thicker, a nuclear growth is mixed in the layer 2. By using the GaAs substrate, an indium-rich GaInN layer can be formed. As a result, a band end light emission can be realized.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO



(19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平8-264836

(43)公開日 平成8年(1996)10月11日

(51) Int.Cl.6

識別記号

庁内整理番号

FΙ

技術表示箇所

H01L 33/00 21/205 H01L 33/00

21/205

С

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全 8 頁)

(21)出願番号

特顧平7-68051

(22)出顧日

平成7年(1995)3月27日

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72) 発明者 三浦 祥紀

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友

電気工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 松原 秀樹

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友

電気工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 関 書

東京都八王子市南陽台3-21-12

(72)発明者 概模 明伯

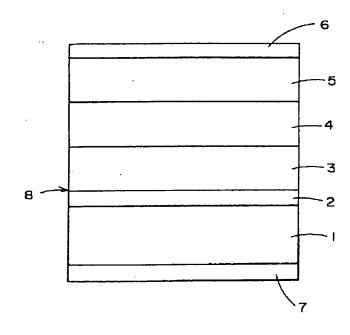
東京都府中市幸町 2-41-13

(74)代理人 弁理士 深見 久郎 (外2名)

# (54) 【発明の名称】 化合物半導体発光素子およびその製造方法

# (57)【要約】

【目的】 高性能の化合物半導体発光素子およびそれを 工業的に製造できる方法を提供する。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 GaAs、GaP、InAsおよびIn Pからなる群から選ばれる化合物半導体基板と、

前記基板上に形成された、厚さが10nm~80nmのGaNからなるバッファ層と、

前記パッファ層上に形成された、第1の導電型を有する  $Al_{*}$   $Ga_{1-*}$  N(ただし、 $0 \le x < 1$ )からなるエピタキシャル層と、

前記バッファ層と前記エピタキシャル層との界面に位置 する不整合面と、

前記エピタキシャル層上に形成された、Mgドープされた  $I_{n_y}$   $G_{a_{1-y}}$  N (ただし、0 < y < 1) からなる発光層と、

前記発光層上に形成された、前記第1の導電型と異なる第2の導電型を有する $Al_z$   $Ga_{1-z}$  N (ただし、 $0 \le z < 1$ ) からなるクラッド層とを含む、化合物半導体発光素子。

【請求項2】 前記パッファ層の厚さは、20nm~60nmである、請求項1記載の化合物半導体発光素子。

【請求項3】 GaAs、GaP、InAsおよびInPからなる群から選ばれる化合物半導体基板上に、外部から反応室全体を加熱しながら塩化水素およびガリウムを含む有機金属原料を含む第1のガスとアンモニアを含む第2のガスとを反応室内に導入して反応室内に設置された基板上に気相成長させる方法により、第1の温度で、GaNからなるバッファ層を形成するステップと、前記パッファ層上に、外部から反応室全体を加熱しながら塩化水素およびガリウムを含む有機金属原料を含む第1のガスとアンモニアを含む第2のガスとを反応室内に導入して反応室内に設置された基板上に気相成長させる方法により、前記第1の温度より高い第2の温度で、第1の導電型を有するA1xGa1-xN(ただし、0≦x<1)からなるエピタキシャル層を形成するステップと、

前記エピタキシャル層上に、Mgドープされた In, G  $a_{1-y}$  N (ただし、0 < y < 1) からなる発光層を形成するステップと、

前記発光層上に、前記第1の導電型と異なる第2の導電型を有する $A1_z$   $Ga_{1-z}$  N (ただし、 $0 \le z < 1$ ) からなるクラッド層を形成するステップとを備える、化合物半導体発光素子の製造方法。

【請求項4】 前記第1の温度は300℃~700℃であり、前記第2の温度は750℃以上である、請求項3 記載の化合物半導体発光素子の製造方法。

【請求項5】 前記第1の温度は400℃~600℃である、請求項4記載の化合物半導体発光素子の製造方法。

### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】この発明は、化合物半導体発光素

子およびその製造方法に関するものであり、特に、GaAs、GaP、InAsまたはInP基板を用いたGaN系の化合物半導体発光素子およびその製造方法に関するものである。

2

[0002]

【従来の技術】図5は、たとえば日経サイエンス1994年10月号、p. 44に記載された、現在市販が開始されているサファイア基板を用いたGaN系の青色および緑色発光素子(LED)の構造を示す断面図である。

【0003】図5を参照して、この青色および緑色発光素子は、サファイア基板11と、基板11上に形成された窒化ガリウム(GaN)バッファ層12と、GaNバッファ層12上に形成された六方晶のGaNエピタキシャル層13とから構成されたエピタキシャルウェハ上に、クラッド層14、発光層15、クラッド層16およびGaNエピタキシャル層17が順に形成され、GaNエピタキシャル層17が順に形成され、GaNエピタキシャル層13上には、オーミック電極18,19がそれぞれ形成されている。また、この青色発光素子において、GaNバッファ層12は、サファイア基板11とGaNエピタキシャル層13との格子定数の差による歪を緩和するために設けられている。

【0004】図5を参照して、この青色および緑色発光素子は、基板11として絶縁性のサファイアを用いているため、電極を形成して素子を作成する際には、2種の電極を同一面側に形成する必要があることから、フォトリソグラフィによるパターニングが2回以上必要となり、反応性イオンエッチングによる窒化物層のエッチングを行なう必要もあり、複雑な工程を要する。また、サファイアは硬度が高いため、素子分離の際に取扱いにくいという問題もある。さらに、このサファイアは、劈開ができないため、劈開端面を光共振器とするレーザダイオードに適用できないという、発光素子応用面での問題もあった。

【0005】そこで、このような欠点を有するサファイアに代えて、導電性のGaAsを基板として使用するという試みがなされている。しかしながら、基板をGaAsに変更すると、サファイア基板を用いた場合と同様の条件では、サファイア基板を用いた場合に匹敵するエピタキシャルウェハを得ることができなかった。

40 【0006】そのため、GaAsを基板に用いたエピタ キシャルウェハの製造に関して、種々の研究が行なわれ てきた。

【0007】これらの中で、たとえば、日本結晶成長学会誌Vol. 21 No. 5 (1994) Supplement S409~S414 (以下、「文献1」という)には、図6に示すようなエピタキシャルウェハが開示されている。

【0008】図6を参照して、このエピタキシャルウェ ハは、GaAs基板21と、この基板21上に形成され 50 たGaAsバッファ層22と、このGaAsバッファ層

20

22の表面を窒化処理することによりヒ素 (As) が窒素 (N) に置換されて得られたGaN被膜23と、このGaN被膜23上に形成されたGaNエピタキシャル層24とを備えている。

【0009】また、このエピタキシャルウェハの製造におけるGaNエピタキシャル層24の形成には、OMVPE法(有機金属気相エピタキシ成長法)が用いられている。このOMVPE法は、高周波加熱により反応室内の基板のみを加熱しながら、トリメチルガリウム(TMGa)を含む第1のガスとアンモニア(NHa)を含む第2のガスとを反応室内に導入して、基板上にGaNエピタキシャル層を気相成長させる方法である。

【0010】また、たとえば、Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 33 (1994) pp. 1747~1752 (以下、「文献2」という)には、図7に示すようなエピタキシャルウェハが開示されている。

【0011】図7を参照して、このエピタキシャルウェハは、GS-MBE法(ガスソース分子線エピタキシ成長法)により予めその表面に立方晶のGaNバッファ層32が形成された基板31上に、立方晶のGaNエピタキシャル層33が形成されている。

【0012】このエピタキシャルウェハの製造における GaNエピタキシャル層 33の形成には、ハイドライド VPE法(気相エピタキシ成長法)が用いられている。このハイドライド VPE法は、反応室内に、基板と、Ga金属を入れたソースボートとを設置し、抵抗加熱ヒータにより外部から反応室全体を加熱しながら塩化水素 (HC1)を含む第1のガスとアンモニア (NH。)を含む第2のガスとを導入して、基板上にGaNエピタキシャル層を気相成長させる方法である。

#### [0013]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、文献1 に開示されたエピタキシャルウェハは、前述のようにO MVPE法によりGaNエピタキシャル層を成長させて いる。このOMVPE法により、GaAs基板上にGa Nエピタキシャル層を成長させる場合には、サファイア 基板上に成長させる場合と比べて、膜成長速度が極端に 落ちてしまう。具体的には、サファイア基板上へ成膜す る場合には約3μm/時間の成膜速度が得られる場合で あっても、同条件でG a A s 基板上に成膜する場合に は、成膜速度は約0.15μm/時間まで低下してしま う。そのため、たとえば、このエピタキシャルウェハを 発光素子に使用するためには、約4μmの厚さのGaN エピタキシャル層を形成する必要があるが、この方法で は、製造に1日近くかかってしまうことになる。そのた め、この方法によるエピタキシャルウェハの製造は、低 コスト化を図ることができず、工業化に適さないという 問題があった。

【0014】また、この方法によれば、GaNエピタキシャル層を成長させる際、処理温度をあまり高温にでき

ない。そのため、得られるGaNエピタキシャル層の特性の向上に限界があった。

【0015】さらに、OMVPE法は、反応室内の基板のみを加熱する、いわゆるコールドウォールであるため、アンモニアが十分に分解されない。そのため、アンモニアの供給量を増やし分解しにくい分を補うことが必要となり、原料供給の高V/III比(V族原料とIII族原料との比)化を招いている。

【0016】たとえば、Appl Phys. Lett. 64 (1994) p. 1687によれば、サファイア基板上へのGaN成長時のV/III比は~6.0×10³であり、GaInN成長時のV/III比は~1.1×10°であることが、成長時の原料導入量の値から算出される。このように、OMVPE法によれば、膨大な原料消費を招いてしまうため、低コストでエピタキシャルウェハを製造することができないという問題があった。

【0017】また、OMVPE法によれば、V族原料のアンモニアの分解促進ため、800℃以上の高温でエピタキシャル成長が行なわれるが、成長速度がこのように高くなると、前述のように高In組成のGaInN層の形成が困難になるという問題もあった。

【0018】一方、文献2に開示されたエピタキシャルウェハは、GaNエピタキシャル層の形成のため、予めその表面にGS-MBE法によりGaNバッファ層が形成された基板を準備しておかなくてはならない。このGS-MBE法によるGaAs基板上へのGaNバッファ層の形成は、成長速度が遅く、工業化には適さない。

【0019】また、ハイドライドVPE法を用いている ため、複数のソースを必要とするヘテロ成長や多数枚の 成長が困難であり、実用化に適する方法といえるものではない。その上、この方法によりエピタキシャルウェハ を作製するためには、バッファ層とエピタキシャル層と の成長方法が異なるため、反応チャンバが2つ必要となり、成長中断による表面汚染等も問題となる可能性があ

【0020】さらに、文献2においては、高品質特性の GaNエピタキシャル層を得るための製造条件等につい ては、特に検討されていなかった。

【0021】この発明の目的は、上述の問題点を解決し、高性能の化合物半導体発光素子およびそれを工業的に製造できる方法を、提供することにある。

## [0022]

【課題を解決するための手段】請求項1の発明による化合物半導体発光素子は、GaAs、GaP、InAsおよびInPからなる群から選ばれる化合物半導体基板と、基板上に形成された厚さが10nm~80nmのGaNからなるバッファ層と、バッファ層上に形成された、第1の導電型を有するAl、Ga1→、N(ただし、500≤x<1)からなるエピタキシャル層と、バッファ層

とエピタキシャル層との界面に位置する不整合面と、エピタキシャル層上に形成された、MgドープされたIn,  $Ga_{1-y}$  N (ただし、0 < y < 1) からなる発光層と、発光層上に形成された、第1 の導電型と異なる第2 の導電型を有する $Al_z$   $Ga_{1-z}$  N (ただし、 $0 \le z < 1$ ) からなるクラッド層とを含んでいる。

【0023】ここで、バッファ層とエピタキシャル層との界面に位置する不整合面としては、たとえば、バッファ層とエピタキシャル層との成長温度の違いによる結晶格子のずれによるもの等が考えられる。なお、この不整合面は、透過電子顕微鏡による素子の断面観察から、バッファ層とエピタキシャル層のコントラストの違いとして観察することができる。

【0024】また、 $In_yGa_{1-y}N$ からなる発光層に 2n等の発光中心をドープしない場合、0 < y < 0. 4 の範囲では紫色、0.  $4 \le y < 0$ . 7 の範囲では青色、0.  $9 \le y < 1$  の範囲では黄色のそれぞれ発光色のバンド端発光、すなわちシャープな発光スペクトルが得られる。

【0025】請求項2の発明による化合物半導体発光素 子は、請求項1の発明において、バッファ層の厚さは2 0nm~60nmである。

【0026】請求項3の発明による化合物半導体発光素 子の製造方法は、GaAs、GaP、InAsおよびI n Pからなる群から選ばれる化合物半導体基板上に、外 部から反応室全体を加熱しながら塩化水素およびガリウ ムを含む有機金属原料を含む第1のガスとアンモニアを 含む第2のガスとを反応室内に導入して反応室内に設置 された基板上に気相成長させる方法により、第1の温度 で、GaNからなるバッファ層を形成するステップと、 バッファ層上に、外部から反応室全体を加熱しながら塩 化水素およびガリウムを含む有機金属原料を含む第1の ガスとアンモニアを含む第2のガスとを反応室内に導入 して反応室内に設置された基板上に気相成長させる方法 により、第1の温度より高い第2の温度で、第1の導電 型を有するA1x Ga1-x N (ただし、0≤x<1) か らなるエピタキシャル層を形成するステップと、エピタ キシャル層上に、MgドープされたIny Gaz-y N (ただし、O<y<1) からなる発光層を形成するステ ップと、発光層上に、第1の導電型と異なる第2の導電 型を有するAl<sub>2</sub> Ga<sub>1-2</sub> N (ただし、0≤z<1) か らなるクラッド層を形成するステップとを備えている。 【0027】なお、ガリウムを含む有機金属原料として

は、たとえば、トリメチルガリウム、トリエチルガリウム等が用いられる。 【0028】請求項4の発明による化合物半導体発光素

【0028】請求項4の発明による化合物半導体発光素 子の製造方法は、請求項3の発明において、第1の温度 は300℃~700℃であり、第2の温度は750℃以 上である。

【0029】請求項5の発明による化合物半導体発光素

子の製造方法は、請求項4の発明において、第1の温度は400 $\mathbb{C}$ ~600 $\mathbb{C}$ である。

[0030]

【作用】この発明による化合物半導体発光素子は、厚さが10nm~80nmのGaNからなるバッファ層を備えている。

【0031】従来のサファイア基板を用いた青色および 緑色発光素子においても、GaNからなるバッファ層が 形成されていたが、このバッファ層は、主としてサファ イア基板とGaNエピタキシャル層との格子定数の差に よる歪を緩和する作用をしていた。これに対して、本願 発明におけるバッファ層は、このような歪緩和の作用の 他に、耐熱性コーティングとしての作用も兼ね備えてい る。

【0032】すなわち、GaNのエピタキシャル成長は、通常800℃~1100℃という非常に高温で行なう必要があるが、GaNおよびサファイア基板は、800℃以上の高温でも熱ダメージを受けることがなかった。しかしながら、GaAs、GaP、InAsおよびInP基板は、800℃以上の高温ではAsやPの抜けが起こり、基板としての役目を果たせなくなってしまう。このようなことから、GaAs、GaP、InAsおよびInP基板上にGaNエピタキシャル層を形成するためには、耐熱性コーティングを施す必要がある。本願発明においてGaNエピタキシャル層より低温で形成されるGaNバッファ層は、このような耐熱性コーティングとして作用するものでもある。

【0033】このGaNバッファ層の厚さは、10nm~80nmである。10nmより薄いと、エピタキシャ30 ル層を形成するための昇温中にバッファ層が部分的に途切れ、この上に形成されたエピタキシャル層が剥れてしまうからである。一方、80nmより厚いと、フラットなバッファ層の低温成長に核成長が混ざり、この核を中心にピラミッド状にエピタキシャル層が成長してしまうからである。

【0034】また、この発明によれば、発光層は、Mgドープされた  $In_y$   $Ga_{1-y}$  N(ただし、0 < y < 1)からなる。そのため、バンド端発光が実現できる。

【0035】なお、従来の青色および緑色発光素子においては、発光中心としてZnのディープセンターを導入して青色発光を達成していたため、発光波長がプロードであった。これに対して、この発明によれば、GaAs、GaP、InAsまたはInP基板を用いることにより、高In組成のGaInN層の形成が可能となった。その結果、Mgドープにより発光波長がシャープなバンド端発光が実現でき、レーザダイオード等広範囲な応用が可能となった。

【0036】また、この発明に従う化合物半導体発光素 子の製造方法によれば、GaAs、GaP、InAsお 50 よびInPからなる群から選ばれる化合物半導体基板上

に、GaNエピタキシャル層の成長温度よりも低い温度で、GaNバッファ層を形成している。

【0037】そのため、基板結晶がダメージを受けることなく、高品質な立方晶のGaNエピタキシャル層を成長させることができる。

【0038】このGaNからなるバッファ層を形成する際の温度は、300℃~700℃が好ましい。300℃より低いと、GaNからなるバッファ層が成長しないからである。一方、700℃より高いと、基板が熱ダメージを受けて、この上に形成されたエピタキシャル層が剥れてしまうからである。

【0039】また、この発明によれば、GaNバッファ 層およびGaNエピタキシャル層の形成に、外部から反 応室全体を加熱しながら塩化水素およびガリウムを含む 有機金属原料を含む第1のガスとアンモニアを含む第2のガスとを反応室内に導入して反応室内に設置された基 板上に気相成長させる方法(以下「有機金属クロライド気相エピタキシ成長法」という)が用いられている。この有機金属クロライド気相エピタキシ成長法は、成長速度が速い上に、急峻なヘテロ界面を得ることが可能である。

【0040】さらに、この発明によれば、バッファ層およびエピタキシャル層が同一の有機金属クロライド気相エピタキシ成長法により形成される。そのため、同一チャンバ内で一貫成長させることが可能となる。

[0041]

## 【実施例】

(実施例1)図1は、この発明による化合物半導体発光 素子の一例の構造を示す断面図である。

【0042】図1を参照して、この化合物半導体発光素子は、GaAs基板1と、基板1上に形成されたGaNからなるバッファ層2と、バッファ層2上に形成された立方晶のn型GaNからなるエピタキシャル層3とから構成されたエピタキシャルウエハ上に、MgドープされたIn, Gai-, N(O<y<1)からなる発光層4、p型GaNからなるクラッド層5が順に形成されている。また、クラッド層5の上部および基板1の裏面には、電極6,7がそれぞれ形成されている。さらに、バッファ層2とエピタキシャル層3との界面には、不整合面8が位置している。

【0043】次に、このように構成される化合物半導体 発光素子の製造方法について、以下に説明する。

【0044】図2は、この発明による有機金属クロライド気相エピタキシ成長法を用いたエピタキシャルウェハの製造に用いられる気相成長装置の概略構成を示す図である。図2を参照して、この装置は、第1のガス導入口51と第2のガス導入口52と排気口53とを有する反応チャンバ54と、この反応チャンバ54の外部からチャンバ内全体を加熱するための抵抗加熱ヒータ55とから構成される。

8 【0045】このように構成される装置を用いて、以下 のように化合物半導体発光素子の作製を行なった。

【0046】図2を参照して、まず、石英からなる反応 チャンパ54内に、 $H_2SO_4$ 系の通常のエッチング液 で前処理されたGaAs(100)面基板1を設置した。

【0047】次に、抵抗加熱ヒータ55により外部からチャンパ内全体を加熱して、基板1を500℃に保持した状態で、第1のガス導入口51からIII族原料としてトリメチルガリウム(TMGa)および塩化水素(HC1)をそれぞれ分圧8×10~atm、8×10~atmで導入し、一方、第2のガス導入口52からはV族原料としてアンモニアガス(NH。)を分圧1.6×10~atmで導入した。このような条件で、15分間エピタキシャル成長させ、厚さ30nmのn型GaNからなるパッファ層2を形成した。このパッファ層2を介在させることにより、その上に形成されるエピタキシャル成長層の結晶性を、格段に向上させることができた。

【0048】次に、このようにn型Ga Nからなるバッファ層2が形成された基板1の温度を、抵抗加熱ヒータ55により750 $^{\circ}$  $^{\circ}$  $^{\circ}$ 800 $^{\circ}$  $^{\circ}$ まで昇温した後、TMGa、HC1、NH。の分圧をそれぞれ $8\times10^{-4}$ a tm、 $8\times10^{-4}$ a tm、 $1.6\times10^{-1}$ a tmという条件で、60分間エピタキシャル成長させた。

【0049】その結果、バッファ層2上に、厚さ $2\mu m$ の鏡面状のn型GaNエピタキシャル層3が形成された。

【0050】次に、このようにバッファ層2およびエピタキシャル層3が形成された基板1の温度を、抵抗加熱ヒータ55により500℃~700℃の範囲に降温した後、TMGa、トリメチルインジウム(TMIn)、HC1およびNH。を、TMInの分圧がTMGaの分圧の10倍となる条件で導入し、10分間エピタキシャル成長させた。

【0051】その結果、エピタキシャル層3上に、In o.2 Gao.s Nからなる発光層4が形成された。

【0052】次に、n型GaNからなるエピタキシャル 層3を形成した条件に戻し、同様にp型GaNからなる クラッド層5を形成した。

40 【0053】なお、GaN層のドーパントとしては、n型についてはSiまたはSを、p型についてはMgを用いた。また、InGaN層のドーパントとしては、Mgを用いた。

【0054】次に、クラッド層5上および基板1の裏面に、電極6,7をそれぞれ形成し、紫色発光素子を完成した。このようにして得られた紫色発光素子は、高性能を示すことが確認された。

【0055】また、TMInの分圧がTMGa分圧の2 0倍となるように調整した場合には、他の条件は全く同 50 様にして、Ino.s Gao.s Nからなる発光層4が形成 された。この結果、高性能の青色発光素子が得られることが確認された。

【0056】さらに、TMInnO分圧がTMGanO分圧 の50倍となるように調整し、かつ、基板温度を450  $^{\circ}$   $^{\circ}$   $^{\circ}$   $^{\circ}$   $^{\circ}$  650  $^{\circ}$  の範囲に調整した場合には、他の条件は全く同様にして、Ino.s Gao.2 N からなる発光層 4 が形成された。この結果、高性能の緑色発光素子が得られることが確認された。

【0057】 (実施例2) 実施例1と全く同様に、Ga As (100) 面基板1上に、厚さ30nmのn型Ga Nからなるバッファ層2を形成した。

【0058】次に、このようにバッファ層2が形成された基板1の温度を、抵抗加熱ヒータ55により800℃~850℃の範囲に昇温した後、TMGa、トリメチルアルミニウム(TMA1)、HC1、NH。を、TMGaとTMA1の分圧が等しくなる条件で導入し、10分間エピタキシャル成長させた。

【0059】その結果、バッファ層2上に、n型A1 o.1 Gao.9 Nからなるエピタキシャル層3が形成された。

【0060】次に、このようにバッファ層2およびエピタキシャル層3が形成された基板1の温度を、抵抗加熱ヒータ55により500℃~700℃の範囲に降温した後、TMGa、TMIn、HClおよびNH。を、TMInの分圧がTMGaの分圧の20倍となる条件で導入し、10分間エピタキシャル成長させた。

【0061】その結果、エピタキシャル層3上に、In o.s Gao.s Nからなる発光層4が形成された。

【0062】次に、n型Alo.1 Gao.9 Nからなるエピタキシャル層3を形成した条件に戻し、同様にp型Alo.1 Gao.9 Nからなるクラッド層5を形成した。

【0063】なお、A1GaN圏のドーパントとしては、n型についてSiまたはSを、p型についてはMgを用いた。また、InGaN圏のドーパントとしては、Mgを用いた。

【0064】次に、クラッド層5上および基板1の裏面に、電極6,7をそれぞれ形成し、青色発光素子を完成した。このようにして得られた青色発光素子は、高性能を示すことが確認された。

【0065】さらに、InGaN層において、TMInの分圧をTMGaの分圧の50倍となるように調整し、かつ、基板温度を450℃~650℃の範囲に調整した場合には、他の条件は全く同様にして、Ino.s Gao.2 Nからなる発光層4が形成された。この結果、高性能の緑色発光素子が得られることが確認された。

【0.066】(比較例1)GaNからなるバッファ層の有無による $A1_xGa_{1-x}N$ (ただし、 $0\le x<1$ )からなるエピタキシャル層の特性の差異について調べるため、GaAs 基板上に、直接 $A1_xGa_{1-x}N$ (ただし、 $0\le x<1$ )からなるエピタキシャル層を成長させ

10

た。なお、エピタキシャル層の成長条件は、実施例1と 同様とした。

【0067】その結果、実施例のようにGaNからなるバッファ層を設けない場合には、GaAs基板表面が高温によりダメージを受けて凹凸ができ、その上に形成されたエピタキシャル層は基板から剥れてしまっている様子が観察できた。

【0068】また、バッファ層の有無による特性の差異を比較するため、前述の実施例1とこの比較例1で得られたエピタキシャルウェハについて、表面粗さ計によるAl \* Ga 1-\* Nエピタキシャル層表面の凹凸の測定、X線回折およびPL測定の結果を比較した。

【0069】その結果、エピタキシャル層表面の凹凸については大きな差が見られ、GaNからなるバッファ層を設けることにより著しく表面ホモロジーが改善されることがわかった。また、X線回折、PL測定の結果についても、バッファ層を設けた実施例についてのみ、非常にシャープなピークが観察された。

【0070】(実施例3)GaNバッファ層の最適厚さ を検討するため、GaAs基板上に種々の厚さのGaN バッファ層を形成し、この上にGaNエピタキシャル層 を成長させて、得られたGaNエピタキシャル層の特性 を比較した。

【0071】なお、GaNバッファ層およびGaNエピタキシャル層の成長条件は、実施例1と同様とした。

【0072】図3は、GaNバッファ層の厚さと、GaNエピタキシャル層のX線ピークの半値幅(FWHM)との関係を示す図である。図3において、横軸はGaNバッファ層の厚さ(nm)を示し、縦軸はX線ピークの半値幅(FWHM)(分)を示している。

【0073】また、図4は、GaNバッファ層の厚さと、GaNエピタキシャル層の表面凹凸との関係を示す図である。図4において、横軸はGaNバッファ層の厚さ (nm)を示し、縦軸は表面凹凸  $(\mu m)$ を示している。なお、表面凹凸とは、凸部最上点と凹部最下点の差である。

【0074】図3および図4より明らかなように、バッファ層の厚さが薄すぎても厚すぎても、その上に成長するGaNエピタキシャル層の結晶特性は低下してしまう。そのため、GaNバッファ層の厚さとしては10nm~80nmが好ましく、さらに好ましくは20nm~60nmであると良いことがわかる。

【0075】なお、GaAs基板の代わりに、GaP、InAsまたはInP基板を用いた場合にも、同様の効果が得られることが確認された。

【OO76】また、III族原料としては、TMGaの 代わりにトリエチルガリウム(TEGa)を用いた場合 にも、同様の効果が得られることが確認された。

[0077]

0 【発明の効果】以上説明したように、この発明によれ

ば、GaAs、GaP、InAsまたはInP基板を用いて、高性能の青色発光素子を、低コストで簡便に製造することができる。特に、Mgドープにより、バンド端発光が実現できるため、レーザダイオード等広範囲への応用が可能となる。

【0078】また、この発明による方法は、工業的生産に対しても十分に適用することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】この発明による化合物半導体発光素子の一例の 構造を示す断面図である。

【図2】この発明による有機金属クロライド気相エピタキシ成長法を用いた化合物半導体発光素子の製造に用い ちれる気相成長装置の概略構成を示す図である。

【図3】 Ga Nバッファ層の厚さと、Ga Nエピタキシャル層のX線ピークの半値幅(FWHM)との関係を示す図である。

【図4】GaNバッファ層の厚さと、GaNエピタキシャル層の表面凹凸との関係を示す図である。

【図5】従来の青色発光素子の一例の構造を示す断面図

である。

【図6】従来のエピタキシャルウェハの一例の構造を示す断面図である。

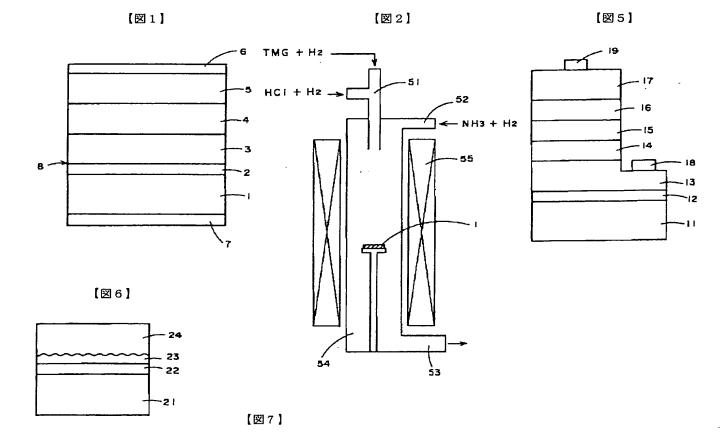
12

【図7】従来のエピタキシャルウェハの他の例の構造を 示す断面図である。

## 【符号の説明】

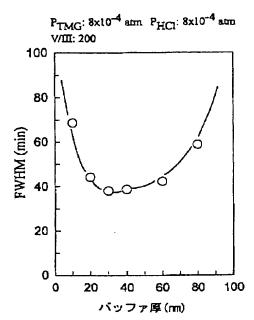
- 1 基板
- 2 バッファ層
- 3 エピタキシャル層
- 10 4 発光層
  - 5 クラッド層
  - 6,7 電極
  - 8 不整合面
  - 51 第1のガス導入口
  - 52 第2のガス導入口
  - 53 排気口
  - 5.4 反応チャンパ
  - 55 抵抗加熱ヒータ

なお、各図中、同一符号は同一または相当部分を示す。



33

【図3】



[図4]

